

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10101324
PUBLICATION DATE : 21-04-98

APPLICATION DATE : 30-09-96
APPLICATION NUMBER : 08258692

APPLICANT : MITSUBISHI CHEM CORP;

INVENTOR : TAKAZAWA AKIHIRO;

INT.CL. : C01B 33/18 C01B 33/158 C03B 20/00

TITLE : PRODUCTION OF SYNTHETIC QUARTZ POWDER AND PRODUCTION OF QUARTZ GLASS FORMED BODY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a synthetic quartz powder to produce a quartz glass which does not lose transparency even when the glass is used for a long time at high temp. by calcining a silica gel powder while a dry gas passed through a filter is made to flow.

SOLUTION: (A) A silica gel powder is calcined while (C) a dry gas passed through (B) a filter is made to flow to obtain a synthetic quartz powder. As for the powder (A), a powder obtd. by colloid dispersion method or hydrolysis of alkoxy silane and silicate can be used, and alkoxy silane is preferably used to obtain higher purity. The powder (A) is pulverized and dried if necessary, and calcined. The filter (B) has $\leq 0.3\mu\text{m}$ absolute filtration accuracy. The gas (C) is preferably controlled to have $\leq -40^\circ\text{C}$ dew point. In a process to melt and form the obtd. synthetic quartz powder into a quartz glass formed body, the gas (C) passed through (B) is preferably made to flow.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of high grade synthetic quartz powder, and the manufacture method of the quartz-glass Plastic solid which comes to carry out melting fabrication of this.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the glassware used by the optical-communication field, semiconductor industry, etc., very severe management is performed about the quality. As the manufacture method of the glass of such a high grade, the method using the synthetic-quartz powder which calcinated and obtained the silica gel powder which obtained this by the hydrolysis, the gelling, etc. by the liquid phase which carries out melting fabrication, such as a gaseous-phase method and (3) silicon alkoxide, etc. is mainly learned using the fume generated in hydrolysis in the oxyhydrogen flame of gas silicon compounds, such as a method, (2) silicon tetrachlorides, etc. which refine and use (1) natural quartz, and the pyrolysis.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, among these, by the method of (1), a limitation is in reduction of a minute amount impurity content, and there are problems, like a manufacturing cost is very high by the method of (2). By the method using the silica gel of (3), especially the method using the silica gel powder which used the silicon alkoxide as the raw material, although low synthetic quartz glass is cheaply obtained for minute amount impurity content compared with the method of (2), it cannot be said that demand level is not necessarily filled. Furthermore, by the method of (3), although the reason was not clear, when the quartz-glass Plastic solid which comes to carry out melting fabrication of the synthetic quartz powder was used at the elevated temperature of 1400-1500 degrees C for a long time, devitrification might be produced. As a result of analysis of this invention persons, this devitrification portion was the cristobalite of a crystalline substance, and when this exfoliated and mixed especially during silicon-single-crystal raising, starting the problem that silicon polycrystal-izes and reduces the yield made it clear. Moreover, in a use which repeats and uses heating cooling, we imitate an on-the-strength fall and are anxious about ***** with the difference of the coefficient of thermal expansion of a crystalline substance (cristobalite) and an amorphous portion.

[0004]

[Means for Solving the Problem] Then, when this invention persons solved the above-mentioned technical problem, and did elevated-temperature use as a Plastic solid and it inquired wholeheartedly to obtain the synthetic quartz powder which does not produce devitrification, it found out that the synthetic-quartz powder obtained using what performed specific processing as a gas circulated at the time of baking could prevent devitrification of the Plastic solid obtained by carrying out melting fabrication of this, and it was reached to this invention. Namely, this invention is faced calcinating silica gel powder in a heat-resistant container, circulating a dry gas, and considering as synthetic quartz powder. The manufacture method of the synthetic quartz powder characterized by a dry gas letting a filter pass before being introduced in a heat-resistant container, and silica gel powder in a heat-resistant container It faces calcinating circulating a dry gas, considering as synthetic quartz powder, carrying out melting fabrication of the obtained synthetic quartz powder, and considering as a quartz-glass Plastic solid, and a dry gas consists in the manufacture method of the quartz-glass Plastic solid characterized by letting a filter pass, before being introduced in a heat-resistant container.

[0005]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. First, especially the silica gel powder used by this invention is not what is limited. For example, although the adding-water part solution method which obtains silica gel by hydrolysis of the silicon compound of the colloidal- dispersion method which distributes a fumed silica etc. in water, considers as a silica sol, and makes this silica gel, alkoxysilane, silicate, etc. which can be hydrolyzed is mentioned Since it can high-grade-ize easily by that the physical properties of silica gel are excellent, and refining of a raw material, a adding-water part solution method Since it can remove easily, without producing the corrosion of a container etc. since especially a by-product is only alcohol, the silica gel powder which understood alkoxysilane an added water part and obtained it is suitable.

[0006] Manufacture of the silica gel powder by hydrolysis of alkoxysilane is performed by making alkoxysilane and water react according to a method well-known as the so-called sol-gel method. As tetrapod alkoxysilane used as a raw material, the oligomer which is the low-grade alkoxysilane or its low condensates of C1-4, such as a tetramethoxy silane and a tetrapod ethoxy silane, is easy to hydrolyze, and desirable from a point with little survival of the carbon to inside to silica gel.

[0007] The amount of the water used is usually chosen from the range below 10 time equivalence from more than the 1 time equivalence of the alkoxy group in alkoxysilane. Under the present circumstances, you may mix and use organic solvents, such as water, and alcohols with compatibility, ether, if needed. As an example of representation of the alcohol used, low-grade fatty alcohol, such as methanol ethanol, etc. is mentioned.

[0008] It is good for this adding-water decomposition reaction as a catalyst also as the bottom of existence of acids, such as a hydrochloric acid and an acetic acid, and alkali, such as ammonia. In addition, let all the matter introduced into the systems of reaction, such as water used with a natural thing here, and a catalyst, be high grades. Gelling of a adding-water decomposition product is carried out in the bottom of heating, or ordinary temperature. If it heats, since the speed of gelling can be improved, the gelation time can be adjusted by adjusting the grade of heating.

[0009] Although especially neither is limited but these well-known methods can be adopted in order to obtain silica gel, especially the physical properties of the quartz powder with which making the whole into the gel of a piece, grinding this, and carrying out on the following processes as pulverization silica gel powder is obtained rather than making silica gel generate as precipitate generally are excellent, and since ***** and the yield are also good, it is desirable in excessive processes, such as separation with a supernatant.

[0010] In this way, the obtained silica gel is subdivided by trituration etc. if needed, and it considers as silica gel powder. Moreover, silica gel is dried prior to baking generally mentioned later. In this case, after you may dry after subdividing gel, and drying, you may subdivide. The particle size after dryness subdivides so that 10-1000 micrometers may turn into 100-600 micrometers preferably as for being alike someday, and it sets a mean particle diameter to 150-300 micrometers.

[0011] Although the temperature of dryness changes also with conditions, it is usually 50-200 degrees C. Moreover, both a batch and continuation can perform operation. The grade of dryness is usually performed to 5 - 30 % of the weight by *****. Thus, the obtained dryness silica gel powder is calcinated. Under the present circumstances, although the above-mentioned dryness silica gel powder can be directly heated in a 1000-1300-degree C temperature field, can be made to be able to turn nonporous and it can also consider as synthetic quartz powder, once it heat-treats at the temperature of 300-500 degrees C and fully reduces carbon concentration, it is desirable to heat-treat at 1000-1300 degrees C. This is based on the following reasons.

[0012] Even if the dryness silica gel powder obtained by the above-mentioned method usually removes the alcohol which carried out the byproduction by dryness, an unreacted alkoxy group and a part of alcohol which carried out the byproduction remain. Although it changes also with dryness conditions when the carbon concentration in the dry silica gel powder is actually measured, it is usually 1 - 3 % of the weight. If this silica gel powder is heated and made nonporous in a 1000-1300-degree C temperature field among oxygen content gas, although combustion removal of a great portion of carbon will be carried out in temperature up process A part may be shut up into synthetic quartz powder as unburnt carbon, If the synthetic quartz powder containing this unburnt carbon is used, in the case of melting fabrication, it becomes CO₂ and CO gas and the cause and bird clapper of bubble generating are clear by examination of this invention persons. Then, it is necessary before sealing of silica gel to carry out whole-quantity removal of the unburnt carbon substantially.

[0013] It became clear that the reduction speed increases and that nonporous-ization of silica gel advances rapidly in a temperature field 600 degrees C or more as it decreased generating CO and CO₂ when the residual carbon in dryness silica gel powder contacted oxygen content gas in the temperature region 300 degrees C or

more and processing temperature was raised by further research of this invention persons here. Then, it is desirable to carry out on heat-treatment at 1000-1300 degrees C by heat-treatment at the temperature of 300- 500 degrees C, so that it may explain below after setting carbon concentration to 1000 ppm or less.

[0014] Generally heating operation in a 1000-1300-degree C temperature field is performed by the batch process. The quality of the material which the container to be used is [quality of the material] thermal resistance and does not generate the contamination of the impurity to synthetic quartz powder, for example, the crucible made from a quartz, is mentioned. The baking process explained above is performed in this invention, circulating a dry gas. As a dry gas, although inert gas and oxygen, such as nitrogen and an argon, air, and these mixed gas are mentioned, the field of economical efficiency to air is desirable.

[0015] Here, in this invention, before introducing an above-mentioned dry gas in a heat-resistant container, it is characterized by letting a filter pass beforehand. In this way, by letting a filter pass, the devitrification at the time of melting fabrication is prevented, and the obtained synthetic quartz powder can obtain the Plastic solid excellent in especially transparency. Although a reason is not clear, a granular foreign matter removable with a filter is considered to have played a certain role in the mechanism of devitrification.

[0016] Absolutely, a filtration accuracy is especially desirable and the thing 0.1 micrometers or less of a filter is desirable 0.3 micrometers or less. Although a reason is not clear, the role which the foreign matter of a particle size removable with such a filter plays in the mechanism of devitrification especially is considered to be a large thing. The quality of the material of a filter has that desirable by which combustion removal is carried out, even if what the problem by the contamination to the synthetic quartz powder obtained does not produce substantially improves ** contamination at the time of baking [resin / fluorine system / (trademark : "Teflon") / polypropylene,]. Or you may be a ceramic porosity object.

[0017] Moreover, the gas to be used fully removes the moisture contained by methods, such as adsorption, and makes preferably -20 degrees C or less of dew-points -40 degrees C or less. If a dew-point is higher than this range, the residual silanol concentration of the synthetic quartz powder obtained becomes high and is not desirable. As for a dry gas, it is simple to make it circulate by circulating the front face of the powder bed with which it was filled up in the container, or supplying from the insertion pipe inserted into the powder bed. When the method of supplying with the insertion pipe inserted into the powder bed among these methods calcinates using a mass container, it can obtain the synthetic quartz powder of a uniform property, and it is convenient. However, when supplying from the insertion pipe in a powder bed, as for the flow rate of gas, it is desirable to choose from the field where fine particles do not discover a bubbling phenomenon. If a bubbling phenomenon is discovered, although a reason is not known well, the reduction speed of a silanol falls and the boil-off of the fine particles from a container occurs further.

[0018] In addition, since a big bubble bursts and fine particles dance so that the fine particles near a dry gas insertion mouth will begin to dance on a powder bed front face if a bubbling phenomenon begins, and the so-called bubble of the "torture of Blood Pond" may explode, if a flow rate is raised further, it can check easily that the bubbling phenomenon has arisen. The quality of the material made from a quartz which does not generate the contamination of an impurity as well as a container of the quality of the material of an insertion pipe, for example, a product, is desirable.

[0019] In this way, the silanol concentration in synthetic quartz powder continues 100 ppm or less of baking until it is preferably set to 60 ppm. Thus, melting fabrication is carried out by the well-known method, and let obtained synthetic quartz powder be a quartz-glass Plastic solid. That what is necessary is just to choose the forming method suitably according to the use of a Plastic solid, if a use is a crucible and it is the arc melt method and a fixture for IC, the method of fabricating by the Verneuil method by the oxyhydrogen flame to an ingot, the HYUJON method which carries out heating fusion under a vacuum using the mold made from carbon will once be mentioned.

[0020] The synthetic quartz powder obtained by this invention can be suitably used as a raw material of the super-high grade silica-glass product with which the various high temperature strengths used for semiconductor manufacture fields, such as a tube of the crucible for silicon-single-crystal raising and a diffusion furnace and a fixture, are demanded.

[0021]

[Example]

The example 1 (manufacture of dry silica gel powder) high-grade tetramethoxy silane was made to react with water, and massive wet gel was obtained. Then, after the network type grinder ground this massive wet gel,

stoving was carried out under reduced pressure and powdery dry silica gel was obtained. The mean particle diameter of this (henceforth "dry silica gel powder") dry silica gel powder that classified this powdery dry silica gel with the machine according to oscillating-type screen, and acquired 100micro or more particle 500micro or less was 250 micrometers:

(Baking) Heat-treatment explained below was performed using the rotary kiln which shows an outline to drawing 1. the inside of drawing 1, and 6 -- a dry gel hopper and 7 -- a table feeder and 8 -- a work tube and 9 -- a feed hopper and 10 -- a feed-hopper doughnut-like weir and 11 -- an air supply pipe and 13 -- an exhaust port doughnut-like weir and 12 -- an exhaust port and 14 -- for the 2nd heating heater and 17, as for the 4th heating heater and 19, the 3rd heating heater and 18 are [a processing powder receiver and 15 / the 1st heating heater and 16 / the 5th heating heater and

[0022] the work tube of this rotary kiln -- the quality of the material -- a quartz -- it is -- the shape of length (heating zone):2m, bore:200mm, and a feed-hopper doughnut -- the shape of diameter:of weir opening40mm, and an exhaust port doughnut -- it has a diameter:of weir opening40mm size Moreover, the work tube was adjusted so that the degree of tilt angle might turn to 0.5 degrees. First, dehumidifying air of -45 degrees C of dew-points which let the filter of 0.1micro of filtration accuracies pass for powdery dry silica gel absolutely by 6.2 kg/Hr was supplied from the feed hopper by 4500l. / Hr, carrying out the temperature up of each heating heater to 500 degrees C, and rotating a work tube by 4rpm. It continued and the fine particles discharged from the exhaust port were again heat-treated on the conditions shown below using the same rotary kiln. 1st heating heater: -- 600 degrees C and the 2nd -- heating heater:700 degree C and the 3rd -- heating heater:850 degree C and the 4th -- heating heater:1000 degree C and the 5th -- the fine particles which supplied air from the feed hopper by 1000l. / Hr by 6.5 kg/Hr, and heat-treated fine particles were obtained, carrying out a temperature up to heating heater:1060 degree C, and rotating a work tube by 4rpm The mean particle diameter of these fine particles was 205 micrometers.

[0023] 130kg of fine particles which gave above-mentioned heat-treatment was taught to the crucible made from quartz glass of 550mmphix600mmH. Then, as shown in drawing 2, the quartz-glass pipe was inserted in the core and dehumidifying air of -45 degrees C of dew-points which let the filter of 0.1micro of filtration accuracies pass absolutely was supplied to it by 6l. per 1kg of fine particles / Hr. It held at 1200 degrees C for 60 hours, supplying the dehumidifying air of this flow rate.

[0024] After the baking end, supplying dehumidifying air, it cooled to the room temperature and fine particles were collected. In addition, for one, as for the crucible made from quartz glass, and 3, a quartz-glass pipe and 2 are [fine particles and 4] electric furnaces among drawing 2.

(Devitrification examination) The following tests were carried out in order to investigate the influence of devitrification on the obtained synthetic quartz powder. First, the vacuum of the 50g of the obtained synthetic quartz powder was carried out, and the ingot was created. When the number of the white devitrification spots 20 micrometers or more which generated this ingot in argon atmosphere in the ingot which held at 1630 degrees C for 5 hours, and was obtained was counted, it was zero piece among 50g.

The same operation as an example 1 was performed except having used the filter whose example 2 absolute filtration accuracy is 100 micrometers. The result of a devitrification examination was five pieces into 50g.

The same operation as an example 1 was performed except not using example of comparison 1 filter. The result of a devitrification examination was seven pieces among 50g. When the X diffraction analyzed the devitrification spot produced in the devitrification examination of an example 2 and the example 1 of comparison, it was checked that it is a cristobalite.

[0025]

[Effect of the Invention] By this invention, high grade synthetic quartz powder with little devitrification and a high grade quartz-glass Plastic solid with little devitrification can be obtained at the time of the elevated-temperature use of a Plastic solid which comes to carry out melting fabrication.

[Translation done.]

書誌

- (19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)
(11) 【公開番号】 特開平 1 0 - 1 0 1 3 2 4
(43) 【公開日】 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 4 月 2 1 日
(54) 【発明の名称】 合成石英粉の製造方法及び石英ガラス成形体の製造方法
(51) 【国際特許分類第 6 版】

C01B 33/18
33/158
C03B 20/00

【 F I 】

C01B 33/18 Z
33/158
C03B 20/00

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 6

【出願形態】 O L

【全頁数】 5

- (21) 【出願番号】 特願平 8 - 2 5 8 6 9 2
(22) 【出願日】 平成 8 年 (1 9 9 6) 9 月 3 0 日
(71) 【出願人】
【識別番号】 0 0 0 0 0 5 9 6 8
【氏名又は名称】 三菱化学株式会社
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

- (72) 【発明者】
【氏名】 勝呂 芳雄
【住所又は居所】 北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社黒崎開発研究所内

- (72) 【発明者】
【氏名】 宇都宮 明
【住所又は居所】 北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社黒崎開発研究所内

- (72) 【発明者】
【氏名】 高澤 彰裕
【住所又は居所】 北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社黒崎事業所内

- (74) 【代理人】
【弁理士】
【氏名又は名称】 長谷川 曉司

要約

(57) 【要約】

【課題】 成形体として高温使用した際に失透を生じない合成石英粉を得る。

【解決手段】 シリカゲル粉末を耐熱容器中で、乾燥ガスを流通しつつ焼成して合成石英粉とするに際し、乾燥ガスが、耐熱容器内に導入される前にフィルターを通したものであることを特徴とする合成石英粉の製造方法。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリカゲル粉末を耐熱容器中で、乾燥ガスを流通しつつ焼成して合成石英粉とするに際し、乾燥ガスが、耐熱容器内に導入される前にフィルターを通したものであることを特徴とする合成石英粉の製造方法。

【請求項 2】 フィルターの絶対濾過精度が $0.3\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の合成石英粉の製造方法。

【請求項 3】 乾燥ガスの排出口をシリカゲル粉末の粉体層中に設けて乾燥ガスを流通しつつ焼成することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の合成石英粉の製造方法。

【請求項 4】 シリカゲル粉末を耐熱容器中で、乾燥ガスを流通しつつ焼成して合成石英粉とし、得られた合成石英粉を溶融成形して石英ガラス成形体とするに際し、乾燥ガスが、耐熱容器内に導入される前にフィルターを通したものであることを特徴とする石英ガラス成形体の製造方法。

【請求項 5】 フィルターの絶対濾過精度が $0.3\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 4 記載の石英ガラス成形体の製造方法。

【請求項 6】 乾燥ガスの排出口をシリカゲル粉末の粉体層中に設けて乾燥ガスを流通しつつ焼成することを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の石英ガラス形成体の製造方法。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高純度合成石英粉の製造方法、及びこれを溶融成形してなる石英ガラス成形体の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 近年、光通信分野、半導体産業等で使用されるガラス製品においては、その品質に関して非常に厳しい管理が行われている。このような高純度のガラスの製造方法としては主に、(1)天然石英を精製して用いる方法、(2)四塩化珪素等の気体珪素化合物の酸水素炎中での加水分解、熱分解で発生したヒュームを用いこれを溶融成形する気相法、(3)シリコンアルコキシド等の液相での加水分解・ゲル化等により得たシリカゲル粉末を焼成して得た合成石英粉を用いる方法、等が知られている。

【0003】

【発明の解決しようとする課題】しかしながら、これらのうち(1)の方法では、微量不純物含有量の低減に限界があり、(2)の方法では、極めて製造コストが高い等の問題がある。(3)のシリカゲルを用いる方法、特にシリコンアルコキシドを原料としたシリカゲル粉末を用いる方法では、(2)の方法に比べると、安価に微量不純物含有率が低い合成石英ガラスが得られるが、要求レベルを必ずしも満たしているとは言えない。更に、理由は明らかではないが、(3)の方法では、合成石英粉を溶融成形してなる石英ガラス成形体を1400～1500℃の高温で長時間使用した際に失透を生ずることがあった。この失透部分は本発明者らの分析の結果、結晶質のクリストバライトであり、これが、特にシリコン単結晶引き上げ中に剥離して混入するとシリコンが多結晶化し、歩留まりを低下させるという問題を起こすことが判明した。また、加熱冷却を繰り返して使用するような用途においては結晶質(クリストバライト)と非晶質部分の熱膨張率の差により、強度低下をまねくことが懸念される。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らが上記課題を解決し、成形体として高温使用した際に失透を生じない合成石英粉を得るべく鋭意検討したところ、焼成時に流通させる気体として特定の処理を施したものをを用いて得た合成石英粉は、これを溶融成形して得られる成形体の失透を防止することができることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、シリカゲル粉末を耐熱容器中で、乾燥ガスを流通しつつ焼成して合成石英粉とするに際し、乾燥ガスが、耐熱容器内に導入される前にフィルターを通したものであることを特徴とする合成石英粉の製造方法、及びシリカゲル粉末を耐熱容器中で、乾燥ガスを流通しつつ焼成して合成石英粉とし、得られた合成石英粉を溶融成形して石英ガラス成形体とするに際し、乾燥ガスが、耐熱容器内に導入される前にフィルターを通したものであることを特徴とする石英ガラス成形体の製造方法、に存する。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明で用いるシリカゲル粉末は、特に限定されるものではなく、例えばヒュームドシリカ等を水に分散してシリカゾルとし、これをシリカゲルとするコロイド分散法、アルコキシシラン、珪酸塩等の加水分解可能な珪素化合物の加水分解によりシリカゲルを得る加水分解法等が挙げられるが、シリカゲルの物性が優れていること、原料の精製により容易に高純度化しうることから加水分解法が、特に副生物がアルコールのみであるため容器等の腐食を生じることもなく且つ容易に除去できることから、アルコキシシランを加水分解して得たシリカゲル粉末が、好適である。

【0006】アルコキシシランの加水分解によるシリカゲル粉末の製造は、いわゆるゾル・ゲル法として公知の方法にしたがって、アルコキシシランと水とを反応させることによって行われる。原料として用いられるテトラアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のC1～4の低級アルコキシシラン或いはその低縮合物であるオリゴマーが、加水分解が容易でありシリカゲルへ中への炭素の残存が少ない点から好ましい。

【0007】水の使用量は通常、アルコキシシラン中のアルコキシ基の1倍等量以上から10倍等量以下の範囲から選択される。この際、必要に応じて、水と相溶性のあるアルコール類やエーテル類等の有機溶媒を混合して使用してもよい。使用されるアルコールの代表例としては、メタノール・エタノール等の低級脂肪族アルコール等が挙げられる。

【0008】この加水分解反応には、触媒として塩酸、酢酸等の酸や、アンモニア等のアルカリの

存在下としてもよい。なお、当然のことながら、ここで使用する水、触媒等の、反応系に導入される物質は、全て高純度とする。加水分解生成物のゲル化は、加熱下あるいは常温で実施される。加熱を行うと、ゲル化の速度を向上することができるので、加熱の程度を調節することにより、ゲル化時間を調節することができる。

【0009】シリカゲルを得るには、これら公知の方法をいずれも特に限定されず採用することができるのであるが、一般にはシリカゲルを沈殿物として生成させるよりも全体を一個のゲルとし、これを粉碎して粉碎シリカゲル粉末として以下の工程に処するのが、得られる石英粉の物性が特に優れ、上澄みとの分離等余分な工程を要さずまた歩留まりもよいため、望ましい。

【0010】こうして得られたシリカゲルを必要に応じて粉碎等により細分化してシリカゲル粉末とする。また、一般には後述する焼成に先がけてシリカゲルを乾燥する。この場合、ゲルを細分化してから乾燥してもよいし、乾燥してから細分化してもよい。いずれにしても、乾燥後の粒径が、 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $100 \sim 600 \mu\text{m}$ となるように細分化を行い、平均粒径を $150 \sim 300 \mu\text{m}$ とする。

【0011】乾燥の温度は、条件によっても異なるが、通常、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ である。また、操作は、回分、連続のいずれによっても行うことができる。乾燥の程度は、通常含液率で $5 \sim 30$ 重量%まで行われる。このようにして得られた乾燥シリカゲル粉末を焼成する。この際、上記乾燥シリカゲル粉末を直接、 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度領域で加熱して無孔化させて合成石英粉とすることもできるが、いったん、 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理を行いカーボン濃度を十分に低減させてから、 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ で加熱処理を行うのが望ましい。これは、以下の理由による。

【0012】上記方法によって得られた乾燥シリカゲル粉末は通常、乾燥により副生したアルコールを除去しても未反応のアルコキシ基及び副生したアルコールの一部が残存する。実際、乾燥を施したシリカゲル粉末中のカーボン濃度を測定すると、乾燥条件によっても異なるが、通常 $1 \sim 3$ 重量%である。このシリカゲル粉末を酸素含有ガス中、 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度領域で加熱し無孔化すると、大部分のカーボンは、昇温過程で燃焼除去されるが、一部が未燃カーボンとして合成石英粉中に閉じこめられることがあること、この未燃カーボンを含有する合成石英粉を用いると、熔融成形の際に CO_2 や CO ガスとなって泡発生の原因となることが、本発明者らの検討により明らかとなっている（特願平7-280726等）。そこで、シリカゲルの封孔前に、未燃カーボンを実質的に全量除去しておくことが必要となる。

【0013】ここで、本発明者らの更なる研究により、乾燥シリカゲル粉末中の残存カーボンは、 300°C 以上の温度域で酸素含有ガスと接触すると、 CO や CO_2 を発生しつつ減少し、処理温度を上げるに従いその減少速度は増加すること、及び、シリカゲルの無孔化は 600°C 以上の温度領域で急激に進行することが明らかとなった。そこで、 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度での加熱処理により、炭素濃度を 1000 ppm 以下とした後、以下に説明するように、 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ での加熱処理に処するのが望ましいのである。

【0014】 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度領域での加熱操作は、一般には、回分法で行われる。用いる容器は耐熱性であって合成石英粉への不純物のコンタミを発生させない材質、例えば、石英製のルツボが挙げられる。本発明においては、以上説明した焼成工程を、乾燥ガスを流通しつつ行う。乾燥ガスとしては、窒素、アルゴン等の不活性ガスや酸素、空気及びこれらの混合ガスが挙げ

られるが、経済性の面から空気が好ましい。

【0015】ここで、本発明においては、上述の乾燥ガスを、耐熱容器内に導入する前に、予めフィルターを通しておくことを特徴とする。こうしてフィルターを通すことにより、得られた合成石英粉は、熔融成形時の失透が防止され、透明度が特に優れた成形体を得ることができる。理由は明らかではないが、フィルターで除去可能な粒状異物が失透のメカニズムに何らかの役割を果たしているものと考えられる。

【0016】フィルターは、絶対濾過精度が好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下、特に $0.1\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。理由は明らかではないが、このようなフィルターで除去可能な粒径の異物が、特に失透のメカニズムに果たす役割が大きいものと考えられる。フィルターの材質は得られる合成石英粉へのコンタミによる問題が実質的に生じないものがよく、をポリプロピレン、フッ素系樹脂（商標：「テフロン」）等の、焼成時にコンタミしても燃焼除去されるようなものが好ましい。あるいは、セラミック多孔質体であってもよい。

【0017】また、使用するガスは、吸着等の方法により含有する水分を、十分に除去し、露点を -20°C 以下、好ましくは -40°C 以下にしておく。この範囲より露点が高いと、得られる合成石英粉の残存シラノール濃度が高くなり好ましくない。乾燥ガスは、容器内に充填した粉体層の表面に流通させる、或いは粉体層中に挿入された挿入管より供給することにより流通させるのが簡便である。これら方法のうち、粉体層中に挿入された挿入管により供給する方法が、大容量の容器を用いて焼成する場合にも均一な特性の合成石英粉を得ることができ、好都合である。但し、粉体層中の挿入管より供給する場合には、ガスの流量は、粉体がバブリング現象を発現しない領域より選択することが望ましい。バブリング現象が発現すると、理由はよく判らないが、シラノールの減少速度が低下し、さらには、容器からの粉体のふきこぼれが発生する。

【0018】なお、バブリング現象が開始すると、乾燥ガス挿入口付近の粉体が粉体層表面で踊りだし、更に流量を上げるといわゆる「血の池地獄」の泡が破裂するように、大きな泡がはじけ粉体が舞うので、バブリング現象が生じていることは容易に確認することができる。挿入管の材質は容器と同じく不純物のコンタミを発生させない材質、例えば、石英製が好ましい。

【0019】こうして合成石英粉中のシラノール濃度が 100ppm 以下、好ましくは 60ppm となるまで焼成を継続する。このようにして得られた合成石英粉を、公知の方法により熔融成形して、石英ガラス成形体とする。成形方法は、成形体の用途に応じて適宜選択すればよく、例えば用途がルツボであればアークメルト法、IC用治具であれば、一旦、酸水素炎によるベルヌーイ法でインゴットに成形する方法や、炭素製の鋳型を用いて真空下で加熱熔融するヒュージョン法等が挙げられる。

【0020】本発明により得られた合成石英粉は、シリコン単結晶引き上げ用ルツボ、拡散炉のチューブや治具等の半導体製造分野に使用される種々の高温強度の要求される超高純度シリカガラス製品の原料として好適に使用することができる。

【0021】

【実施例】

実施例1（ドライシリカゲル粉末の調製）高純度テトラメトキシシランを水と反応させ、塊状のウェットゲルを得た。続いて、この塊状のウェットゲルを網式粉碎機で粉碎した後、減圧下で加熱乾燥し、粉状のドライシリカゲルを得た。この粉状のドライシリカゲルを振動式篩別機で分級し、1

00 μ m以上500 μ m以下の粒子を取得した(以下、「ドライシリカゲル粉末」という。)このドライシリカゲル粉末の平均粒径は250 μ mであった。

(焼成)概略を図1に示すロータリーキルンを用いて、以下に説明する加熱処理を行った。図1中、6はドライゲルホッパー、7はテーブルフィーダー、8は炉心管、9は供給口、10は供給口ドーナツ状堰、11は空気供給管、13は排出口ドーナツ状堰、12は排出口、14は処理粉受器、15は第1加熱ヒーター、16は第2加熱ヒーター、17は第3加熱ヒーター、18は第4加熱ヒーター、19は第5加熱ヒーター、20はドライシリカゲル粉末である。

【0022】このロータリーキルンの炉心管は材質が石英で、長さ(加熱ゾーン):2m、内径:200mm、供給口ドーナツ状堰開口径:40mm、排出口ドーナツ状堰開口径:40mmの寸法を有する。また、炉心管は、傾斜角度が0.5°に成るように調節した。まず、各加熱ヒーターを500°Cに昇温し、炉心管を4rpmで回転させつつ、粉状のドライシリカゲルを6.2kg/Hrで、絶対濾過精度0.1 μ mのフィルターを通した露点-45°Cの脱湿空気を4500リットル/Hrで供給口より供給した。排出口より排出された粉体を、続いて、同様のロータリーキルンを用い、以下に示す条件で再度加熱処理した。第1加熱ヒーター:600°C、第2加熱ヒーター:700°C、第3加熱ヒーター:850°C、第4加熱ヒーター:1000°C、第5加熱ヒーター:1060°Cに昇温し、炉心管を4rpmで回転させつつ、粉体を6.5kg/Hrで、空気を1000リットル/Hrで供給口より供給し、加熱処理を施した粉体を得た。この粉体の平均粒径は、205 μ mであった。

【0023】上述の加熱処理を施した粉体130kgを、550mm ϕ ×600mmHの石英ガラス製ルツボに仕込んだ。続いて、図2に示すように、中心部に、石英ガラス管を挿入し、絶対濾過精度0.1 μ mのフィルターを通した露点-45°Cの脱湿空気を粉体1kg当たり、6リットル/Hrで供給した。同流量の脱湿空気を供給しつつ1200°Cで、60時間保持した。

【0024】焼成終了後、脱湿空気を供給しながら室温まで冷却し粉体を回収した。なお、図2中、1は石英ガラス管、2は石英ガラス製ルツボ、3は粉体、4は電気炉である。

(失透試験)得られた合成石英粉の失透への影響を調べるため、以下のようなテストを実施した。まず、得られた合成石英粉50gを真空し、インゴットを作成した。このインゴットをアルゴン雰囲気中で、1630°Cで5時間保持し、得られたインゴット中に発生した20 μ m以上の白色の失透スポットの数を数えたところ、50g中、0個であった。

実施例2絶対濾過精度が100 μ mのフィルターを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行った。失透試験の結果は、50g中、5個であった。

比較例1フィルターを使用しない以外は実施例1と同様の操作を行った。失透試験の結果は、50g中、7個であった。実施例2及び比較例1の失透試験で生じた失透スポットをX線回折により分析したところ、クリストバライトであることが確認された。

【0025】

【発明の効果】本発明により、熔融成形してなる成形体の高温使用時に失透の少ない高純度合成石英粉、並びに失透の少ない高純度石英ガラス成形体を得ることができる。

図の説明

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 で用いたロータリーキルンを示す概念図

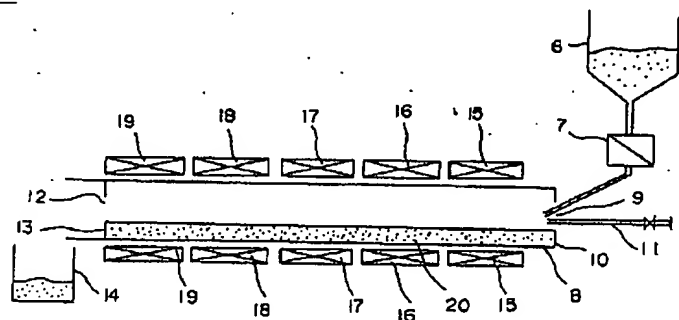
【図 2】 実施例 1 の石英ガラス製ルツボ内での焼成工程を示す図

【符号の説明】

- 1 石英ガラス管
- 3 粉体
- 6 ドライゲルホッパー
- 7 テーブルフィーダー
- 15 第 1 加熱ヒーター
- 19 第 5 加熱ヒーター

図面

【図 1】



【図 2】

